



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ



рег.No 20/14-496(3)

21 сентября 1999 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского Агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 98103709, поданной в феврале месяце 24 дня 1998 года.

Название изобретения: Оптический поляризатор.

Заявитель (и): Мирошин Александр Александрович.

Действительный автор(ы): Хан Ир Гвон
Ворожцов Георгий Николаевич
Шишкина Елена Юрьевна
Мирошин Александр Александрович
Карпов Игорь Николаевич.

RECEIVED
MAY 31 2002
TC 1700



Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение


Г.Ф.Востриков
Заведующий отделом

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам света, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые оптические поляризаторы могут быть также использованы в производстве жидкокристаллических дисплеев и индикаторов.

Поляризаторы света, преобразующие естественный свет в поляризованный, являются одним из необходимых элементов современных устройств отображения информации на жидких кристаллах (ЖК), системах контроля и световой блокировки.

Используемые в настоящее время поляризаторы представляют собой ориентированную одноосным растяжением полимерную пленку, окрашенную в массе органическими красителями или соединениями иода. В качестве полимера используют в основном поливиниловый спирт (ПВС) [1].

Поляризаторы на основе ПВС, окрашенного иодом, имеют высокие поляризационные характеристики и находят широкое применение в производстве жидкокристаллических индикаторов для экранов, часов, калькуляторов, персональных компьютеров и т.п.

В то же время высокая стоимость и низкая термостойкость поляризаторов на основе ПВС не позволяют применять их в производстве товаров массового потребления, в частности при изготовлении многослойных стекол и пленок для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры.

Аналогом заявляемого оптического поляризатора является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенным на нее молекулярно ориентированным слоем дихроичного материала, способного к образованию нематической фазы [2].

Для получения поляризующей свет пленки дихроичный материал наносят в виде истинного раствора на непроницаемую поверхность подложки, которой предварительно придается анизотропия за счет механического натирания с помощью различных материалов (кожа, бумага, ткань и др.). В процессе последующего частичного испарения растворителя раствор дихроичного материала проходит через стадию нематического жидкокристаллического состояния, во время которого под влиянием анизотропии поверхности происходит ориентация молекул дихроичного материала. При испарении остаточного

растворителя в контролируемых условиях, предотвращающих разориентацию, на поверхности подложки образуется молекулярно-ориентированная поляризующая пленка, состоящая из параллельно расположенных и ориентированных в одном направлении молекул дихроичного вещества, в качестве которого были использованы дихроичные красители [2].

Аналогичного типа оптический поляризатор [3] представляет собой поляризующую пластину, которую изготавливают при нанесении раствора некоторых азо-красителей на предварительно натертую поверхность подложки с последующей сушкой.

Оптические поляризаторы [2] или [3] имеют более высокую термостойкость по сравнению с поляризатором на основе поливинилового спирта, поскольку молекулярно ориентированная пленка красителя обладает высокой термостабильностью и может быть сформирована на таких стойких материалах как, например стекло.

К числу недостатков оптических поляризаторов [2] или [3] следует отнести прежде всего недостаточную поляризующую способность и невысокий контраст, а также необходимость предварительной ориентации подложки за счет многократного натирания, реализация которого в промышленном масштабе представляет значительные сложности.

Наиболее близким по технической сущности является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой молекулярно упорядоченного слоя красителей, представляющих собой сульфокислоты или их неорганические соли азо- и полициклических соединений или их смеси общей формулы (I): **{Хромоген} (SO₃M)_n**, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- M - H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺;

которые способны к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, что позволяет получать на их основе стабильные лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и композиции на их основе [4].

Для изготовления известного оптического поляризатора [4] на поверхность подложки наносят ЛЖК красителя при одновременным механическим ориентированием с последующим испарением растворителя. При этом на поверхности подложки образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), способное поляризовать свет.

Оптический поляризатор [4] обладает наряду с высокой термо- и светостойкостью более высокой поляризационной эффективностью по сравнению с оптическими поляризаторами [2] или [3], поскольку способ ориентации, основанный на механическом упорядочении

ЛЖК является более эффективным способом для создания молекулярной упорядоченности красителя, находящегося в нематическом жидкокристаллическом состоянии, по сравнению с влиянием поверхностной анизотропии.

Основным недостатком поляризатора [4] является все же относительно низкая поляризационная эффективность (дихроичное отношение), которой недостаточно для использования поляризаторов для изготовления жидкокристаллических устройств высокого разрешения. Одной из причин этого является неоднородность свойств по площади, обусловленная разнотолщинностью ПП, а также наличием зон разориентации и микродефектов, возникающих в результате процессов микрокристаллизации в процессе удаления растворителя после нанесения ЛЖК на основе красителей (I) на поверхность подложки.

Задачей настоящего изобретения является улучшение поляризационных характеристик, в частности дихроичного отношения поляризаторов по сравнению с известными на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, а также расширение ассортимента красителей, пригодных для изготовления высокоэффективных оптических поляризаторов.

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, общей формулы (II):

$(M_1^+ O^+ X'^-)_m [M_1^+ O^+ X'^-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Хромоген} \} [-Z-(CH_2)_p-XO^- M^+]_f (-XO^- M^+)_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $f = 0-9$; $g = 0-9$;

- $n = 0-9$, $m = 0-9$,

- $n + f = 1-10$; $m + g = 1-10$;

- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^+M^+)$;

- $M \neq M_1, M, M_1 = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.; органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2; RR'R''NH; RR'R''R^+N; RR'R''R^+P$ где R, R', R'' , $R^+ =$ алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2$, замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; или их смесей.

В качестве красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических (кубовых), индигоидных и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных и т.п.

По крайней мере один дихроичный анионный краситель может быть выбран из ряда:

- красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, например сульфокислот производных индантрона, сульфокислот производных симметричных дифенилдиимидов и дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилен- и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, прямой желтый светопрочный О [4] и т.п.;
- прямых красителей, например, бензопурпурин 4Б (С.И. 448), С.И. прямой оранжевый 26, С.И. прямой красный 48 или 51, С.И. прямой фиолетовый 88, С.И. прямой синий 19 и др.;
- активных красителей (триазиновые, винилсульфоновые или Проционы Т), например, С.И. активный красный 1, С.И. активный желтый 1, С.И. активный синий 4 и др.;
- кислотных красителей, например, различные производные бромаминовой кислоты, кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С, ярко-синий антрахиноновый, кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный зеленый антрахиноновый Н4Ж, С.И. кислотный красный 138, С.И. кислотный желтый 135, С.И. кислотный красный 87, С.И. кислотный черный 1 и др.;
- из ряда сульфокислот полициклических красителей, например, несимметричных фенилимидов и бензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилен- и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, дисульфокислоты производных индиго, тиюиндиго или хинакридона [5] и другие сульфокислоты на основе кубовых красителей и пигментов;
- люминесцентных красителей.

Таким образом, заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием (ПП), сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области. В случае использования дихроичных красителей, с поглощением только в УФ области, ПП могут быть использованы в качестве фазоадерживающих слоев.

ПП представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

В отличие от красителей, используемых для изготовления известного поляризатора [4], применение смешанных солей позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс с молекуле дихроичного анионного красителя, что имеет большое значение для образования лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) фазы. Так, создание определенного гидрофобно-гидрофильного баланса является одним из условий образования из таких молекул красителя надмолекулярных агрегатов, при достижении определенной концентрации которых раствор переходит в упорядоченное жидкокристаллическое состояние.

Особенно сильное влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс наблюдается при использовании в качестве одного из катионов органического иона. За счет этого удается получать стабильные лиотропные жидкокристаллические фазы и для растворов красителей, которые в виде симметричных солей или кислот не способны к образованию ЛЖК фазы.

Помимо воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс природа катиона оказывает сильное влияние на растворимость дихроичных анионных красителей в различных растворителях, что в свою очередь безусловно влияет и на размер агрегатов, и на процесс образования ЛЖК фазы.

Таким образом, варьирование двух факторов - гидрофильно-гидрофобного баланса и растворимости и растворимости смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы позволяет регулировать как процесс образования, так и тип ЛЖК фазы. От этого в свою очередь зависит и степень молекулярной упорядоченности и, следовательно поляризационные характеристики ПП, образующегося после нанесения ЛЖК композиции на поверхность подложки с последующим удалением растворителя.

Перечисленные особенности позволяют:

- во-первых, значительно расширить круг красителей, которые могут быть использованы для изготовления оптических поляризаторов на основе поляризующих покрытий;
- во-вторых, улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение оптических поляризаторов по сравнению с известными на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

Для обеспечения необходимых физико-механических, адгезионных, выравнивающих, пленкообразующих и др. свойств, по крайней мере одно поляризующее покрытие оптического поляризатора дополнительно может содержать модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества. Введение модификатора, которое может быть осуществлено как на стадии образования ЛЖК фазы, так и за счет обработки уже полученного ПП, позволяет также уменьшить рассеяние света, которое возможно из-за наличия микродефектов в поляризующем покрытии.

Принцип действия предлагаемого оптического поляризатора основан на том, что неполяризованный свет при прохождении через ПП частично поглощается хромофорной системой красителя. При этом через ПП проходит только та часть световых волн, в которых направление колебаний электрической составляющей электромагнитного поля перпендикулярно дипольному моменту оптического перехода (рис.1).

Использование в качестве поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы позволяет получать оптический поляризатор:

- в котором по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации;
- который является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать;
- который между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов;

- который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформирован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров;
- который между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
- который в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Применение смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, для формирования поляризующего покрытия при изготовлении заявляемого оптического поляризатора позволяют использовать также как и для известного поляризатора [4] типовое оборудование для нанесения различных покрытий, например установки лакокрасочной промышленности, а также полиграфическое оборудование различных типов, включая установки для флексопечати.

С помощью смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть изготовлены оптические поляризаторы, представляющее собой подложку с нанесенным на нее ПП, состоящим из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации. То есть направление поляризации может меняться произвольным образом на поверхности подложки, что позволяет получать таким образом поляризационные рисунки с различным направлением поляризации каждого фрагмента.

Для изготовления таких оптических поляризаторов может быть использован следующий метод: с помощью печати (флексо-, трафаретной, высокой или глубокой) на ПП с однородным направлением вектора поляризации наносят рисунок в виде слоя водонерастворимого лака необходимой формы. После отверждения лака незащищенный слой ПП смывают подходящим растворителем (вода или смесь воды с органическим растворителем). Затем на подложку вновь наносят ПП, которое может отличаться цветом и направлением вектора поляризации от закрепленного лакового слоя ПП. После этого вновь наносят слой лака требуемой формы, который при этом оставляет незащищенным предыдущий рисунок. После отверждения с последующей промывкой растворителем получают поляризационный рисунок, в котором участки отличаются и цветом, и направлением вектора поляризации.

С помощью различных способов многовалковой печати могут быть многоцветные поляризационные рисунки по методу "roll-to-roll".

Использование вместо лака различных клеев позволяет изготавливать оптический поляризатор в виде самоклеющихся поляризационных пленок, а также при нанесении слоя клея на ПП в виде рисунка с последующим переносом получать оптический поляризатор на любой поверхности, что может быть использовано как при производстве ЖК индикаторов с внешним расположением поляризаторов, так при различных видах защиты товарных знаков или для получения всевозможных цветовых эффектов, например, в рекламе. При изготовлении оптического поляризатора по клеевой технологии возможен и метод обратного переноса: нанесение слоя клея необходимой формы на требуемую поверхность, наложении пленки с нанесенным на нее ПП на клей и отрыв. С поверхности пленки на требуемую поверхность будет удаляться слой ПП, соответствующий только форме клеевого слоя.

Применение смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, позволяет также реализовать технологию послойного нанесения ПП. При этом могут быть получены оптические поляризаторы, состоящие из нескольких нанесенных друг на друга ПП, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

Последующее ПП того же красителя или другого может быть нанесено непосредственно на предыдущее ПП или на промежуточный слой из прозрачного материала, который может быть либо бесцветным либо окрашенным. При этом направление вектора поляризации следующего ПП может меняться произвольным образом относительно направления осей поляризации предыдущего ПП.

Таким образом могут быть получены оптический поляризатор, который между ПП может дополнительно содержать слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.

При вращении плоскости поляризованного света в оптическом поляризаторе может происходить просветление одних участков и окрашивание других (в случае монохромных оптических поляризаторов, в которых разные участки одного цвета имеют различное направление вектора поляризации). В случае использования разных красителей при вращении плоскости поляризованного света будет происходить либо исчезновение окрашенного в разные цвета рисунка (в случае, когда участки разного цвета имеют одинаковое направление вектора поляризации), либо последовательное исчезновение участков разного цвета, отличающихся направлением вектора поляризации. В случае

многослойных ПП и особенно с применением промежуточных прозрачных окрашенных материалов количество вариантов возрастает.

Перечисленные примеры оптических поляризаторов представляет интерес при создании специальных цветовых эффектов (реклама, шоу-бизнес), для защиты товарных знаков и ценных видов бумаг и т.д.

Для формирования ПП с помощью концентрированных растворов смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть использованы также методы, применяющиеся для получения полимерных пленок, например, плоскощелевой экструзии, полив и др.

При формировании ПП в качестве дополнительного ориентирующего воздействия могут быть использованы магнитные, электромагнитные и электростатические поля, которые могут применяться в случаях, когда время нанесения не ограничено или для изготовления ДПС используются разбавленные растворы органических солей дихроичных анионных красителей по методу [2].

Выбор способа нанесения определяется также и типом подложки, в качестве которой может быть твердая плоская, сферическая или цилиндрическая, прозрачная или отражающая поверхность органического или неорганического стекла, силикатного стекла с напыленным полупроводниковым слоем, пластины кремния с напыленным слоем алюминия.

На поверхности подложки перед нанесением ПП может быть сформирован ориентирующий слой по технологии, используемой для нанесения ориентирующих слоев при изготовлении жидкокристаллических ячеек [6].

Таким образом может быть изготовлен оптический поляризатор, который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, сформированный как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

Поверхность подложки при формировании ПП дополнительно может быть также модифицирована с помощью различных подслоев, в том числе и оптически активных, например диффузно отражающих, двулучепреломляющих или фазозадерживающих покрытий. Таким образом получают оптический поляризатор, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержат диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

При использовании в качестве подложки четвертьволновой двулучепреломляющей пластины или пленки, например из поливинилового спирта или полиэтилентерефталата, и нанесении ПП под углом 45° к основной оптической оси подложки может быть изготовлен

циркулярный поляризатор (рис.2, а и b - направление обычного и необычного лучей соответственно, n - направление вектора поляризации ПП).

При формировании ПП с помощью смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, на полимерных пленках (полиэтилентерефталат, поликарбонат, триацетилцеллюлоза, другие прозрачные пленочные материалы) могут быть получены оптические поляризаторы в виде гибких поляризующих пленок, в том числе самоклеющихся.

При изготовлении заявляемого оптического поляризатора на основе смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть также использованы различные клеи, в том числе поливинилбутираль, для получения разного рода ламинированных структур, например триплексных стекол или многослойных пленок, что представляет интерес для автомобильной промышленности и архитектуры.

Для изготовления заявляемого оптического поляризатора могут быть использованы водные, водно-органические и органические растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, которые могут быть приготовлены либо постепенным увеличением концентрации разбавленных растворов (например, с помощью испарения или мембранной ультрафильтрации), либо путем растворения сухих несимметричных солей дихроичных анионных красителей в соответствующем растворителе (вода, смесь воды со спиртами, биполярными апротонными растворителями типа ДМФА или ДМСО, целлозольвами, этилацетатом и другими смешивающимися с водой растворителями) до необходимой концентрации.

В зависимости от способа формирования ПП используют растворы красителей с концентрацией 1-30%.

При использовании способа [2] на предварительно натертую в требуемом направлении поверхность подложки целесообразно наносить более разбавленные растворы, тогда как при формировании ПП без предварительного натирания подложки с помощью механического ориентирования по методу [4] используют более концентрированные растворы красителей, в том числе образующие стабильную лиотропную жидкокристаллическую фазу.

Также как и в случае [4] механическое упорядочение стабильных ЛЖК композиций на основе смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, может быть осуществлено под действием сил, вызывающих деформацию натяжения на мениске, образующемся при расклинивающем отрыве одной поверхности от

другой, между которыми распределен слой ЛЖК, или при наложении сдвигового усилия что может быть осуществлено одновременно с нанесением ЛЖК на поверхность подложки.

Ориентирование ЛЖК на поверхности подложки под действием сдвигового усилия может осуществляться при нанесении ЛЖК с помощью фильеры или ракеля, последний может быть ножевого или цилиндрического типа.

Растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, дополнительно могут содержать помимо смешивающихся с водой органических растворителей неионогенные поверхностно-активные вещества, связующие и пленкообразующие реагенты, в качестве которых могут быть использованы поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и ее эфиры, полиакриламид, полиэтиленоксид и полиэтиленгликоли, полипропиленгликоль и их сополимеры, этиловый и оксипропиловый эфиры целлюлозы, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и т.п.

Кроме того, для повышения устойчивости растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут содержать гидротропные добавки из ряда амидов, например диметилформамид, алкиламиды фосфорной кислоты, мочевины и ее N-замещенные производные, N-алкилпирролидон, дициандиамид, а также их смеси и смеси амидов с гликолями.

Для получения растворов смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть использованы несколько методов.

Один из способов заключается в последовательной ступенчатой нейтрализации разбавленных растворов соответствующих кислотных форм дихроичных анионных красителей с помощью различных оснований, в качестве которых могут быть использованы гидроокиси металлов, алифатические или гетероциклические амины или гидроокисей тетразамещенных катионов аммония. Используемые кислоты красителей предварительно очищают от минеральных солей, например промывают с помощью соляной кислоты с последующей сушкой при 100°C.

Другой метод получения заключается в нагревании растворов аммонийных солей дихроичных анионных красителей с рассчитанным количеством соответствующего основания при температуре выше 60°C, при которой выделяющийся аммиак улетает и образуется соответствующая смешанная соль, в которой в качестве одного из катионов будет аммонийный. Могут быть также использованы обычные реакции обмена катионов с использованием ионнообменных смол или мембранной технологии.

Третий более универсальный способ, пригодный для получения несимметричных солей дихроичных красителей, содержащих органические катионы, заключается в обмене различных ионов с использованием методов мембранной технологии, которые позволяют также осуществлять одновременно и очистку растворов дихроичных красителей.

Как видно из приведенной таблицы использование несимметричных солей дихроичных анионных красителей позволяет не только расширить ассортимент красителей, на основе которых можно изготавливать оптические поляризаторы, основанные на поляризующих покрытиях, но и значительно улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение по сравнению с известными поляризаторами.

Характеристики дихроичных поляризаторов света

No	Краситель	Формула	Дихроичное отношение D_{\perp}/D_{\parallel}
1.	Прямой желтый светопрочный О	(II), $f = g = 0$; $X = X' = \text{SO}_2$; $M = (\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$; $n=3$; $M_1 = \text{NH}_4$; $m=3$.	15.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$; $n=6$	10.0
2.	Смесь дисульфокислот дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8- тетракарбоновой кислоты	(II), f и $g = 0$; $X = X' = \text{SO}_2$; $n=1$, $M = (\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$;; $M_1 = \text{NH}_4$; $m=1$.	16.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$; $n=6$	10.0
3.	3-хлориндантрон- 4,4'-дисульфокислота	(II), f и $g = 0$; $n=1$; $X = X' = \text{SO}_2$; $M = \text{Cs}$; $m=1$; $M_1 = \text{NH}_4$.	35.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$; $n=6$	23.0
4.	С.1. прямой желтый 73	(II), f и $g = 0$; $X = \text{SO}_2$, $n=2$; $M = \text{N}$ - метилпиридиний; $m=2$; $X' = \text{CO}$, $M_1 = \text{NH}_4$.	14.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$, $n=4$	8.0
5.	Трисульфокислота тиоиндиго (малиновый)	(II), f и $g = 0$; $X = X' = \text{SO}_2$; $M =$ октиламмоний; $n=1$; $M_1 = \text{Na}$; $m=2$	16.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$, $n=3$	0
6.	Смесь дисульфокислот дибензимидазолов перилен-3,4,9,10- тетракарбоновой кислоты	(II), f и $g = 0$; $n=1$; $X = X' = \text{SO}_2$; $M =$ N -метилтиазолиний; $m=1$; $M_1 = \text{NH}_4$.	17.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$, $n=2$	10.0
7.	Кислотный ярко-синий антрахиноновый	(II), f и $g = 0$; $n=1$; $X = X' = \text{SO}_2$; $M =$ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; $m=1$; $M_1 = \text{NH}_4$.	18.5
		(I)*, $M = \text{NH}_4$, $n=2$	3.0
8.	С.1. 43320 Кислотный ярко-синий	(II), $n=m=0$; $X = X' = \text{SO}_2$; $Z = \text{NH}$, $p=1$; $M = (\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$; $f=1$; $M_1 = \text{NH}_4$; $g=1$	19.0
		(I)*, $M = \text{NH}_4$, $n=2$	2.0

№	Краситель	Формула	Дихроичное отношение D_{\perp}/D_{\parallel}
9.	Активный ярко-фиолетовый IT	(II), $f=0$; $n=2$; $X=SO_2$; $M=NH_4$; $m=0$; $Z=SO_2$, $p=2$; $X=OSO_2$; $M_1=K$; $g=1$ (I)*, $M=NH_4$, $n=3$	15.0 0
10.	Активный ярко-голубой 2КТ	(II), $f=0$; $n=1$; $X=SO_2$; $M=$ $(OHCH_2CH_2)_3NH$; $m=0$; $g=1$; $Z=SO_2$, $p=2$; $X=OSO_2$; $M_1=NH_4$; (I)*, $M=NH_4$, $n=3$	16.0 5.0
11.	Активный желтый 13-181	(II), $n=0$; $f=1$; $Z=SO_2NH$, $p=2$; $X=X'=OSO_2$; $M=$ $(OHCH_2CH_2)_3NH$; $m=0$; $g=1$; $M_1=$ NH_4 ; (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	14.0 3.5
12.	С.1. 14865 Кислотный черный 3М	(II), f и $g=0$; $X=X'=SO_2$; $M_1=N$ - метилтиазолиний; $n=1$; $M=NH_4$; $m=1$ (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	15.0 3.0

* Прототип

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оптический поляризатор, включающий подложку и нанесенное на нее одно или несколько поляризующих покрытий, отличающееся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, общей формулы:

$(M_1^+O^X)^m [M_1^+O^X-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Хромоген} \} [-Z-(CH_2)_p-XO^M]^f (-XO^M)^n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $f = 0-9$; $g = 0-9$;

- $n = 0-9$, $m = 0-9$,

- $n + f = 1-10$; $m + g = 1-10$;

- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^M)^+$;

- $M \neq M_1, M, M_1 = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.; органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$ где R, R', R'' , $R^* =$ алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2$, замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$; гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.; или их смесей.

2. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

3. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

4. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса прямых красителей.

5. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса активных красителей.

6. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса кислотных красителей.
7. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда сульфокислот полициклических красителей.
8. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель является люминесцентным.
9. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие дополнительно содержит модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества.
10. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.
11. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать.
12. Оптический поляризатор согласно п. 11, отличающийся тем, что между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.
13. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.
14. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
15. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Источники информации, принятые во внимание при составлении заявки:

1. Пат. США 5,007,942, кл. G 02 В 5/30, опубл. 1991
2. Пат. США 2,544,659; кл. 350-148, опубл. 11 марта 1951 г.
3. Пат. Японии 1-183602 (А), кл. G 02 В 5/30, G 02 В 1/08, опубл. 21 июля 1989 г.
4. Заявка РСТ WO 94/28073, кл. С 09В 31/147, опубл. 8 декабря 1994 г. - прототип
5. Заявка на патент РФ 95117403, кл. G 02 В 5/30; БИ 26 (1997), с. 239.
6. J.Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

Оптический полярзатор

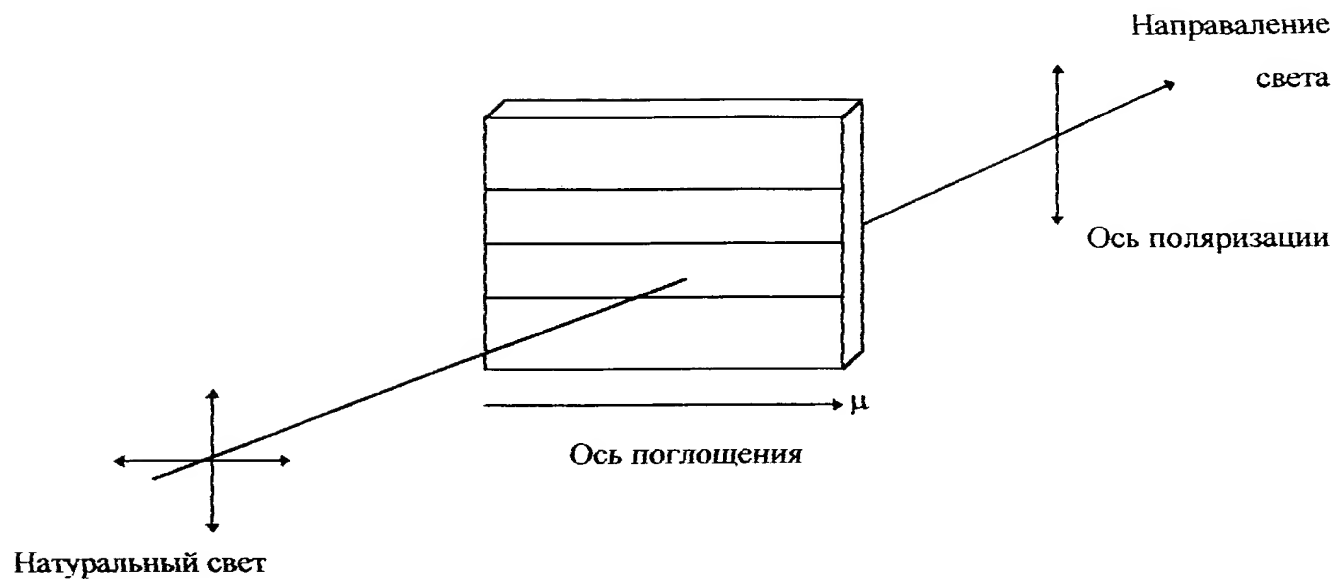


Рис. 1. Функция поляризатора света

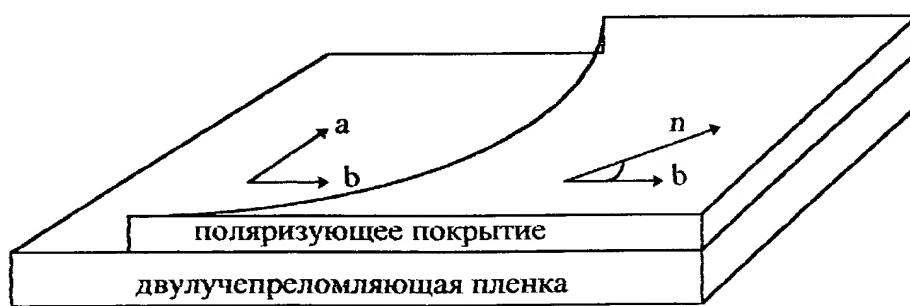


Рис. 2

РЕФЕРАТ

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые ДПС могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Задачей настоящего изобретения является улучшение поляризационных характеристик, в частности увеличение дихроичного отношения поляризаторов по сравнению с известными поляризаторами на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, а также расширение ассортимента красителей, пригодных для изготовления высокоэффективных оптических поляризаторов.

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

В качестве дихроичного красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических, индигоидных и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных и т.п.

Таким образом, заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием (ПП), сформированным из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области.

ПП представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

Применение смешанных солей позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс с молекуле дихроичного анионного красителя, что имеет большое значение для образования лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) фазы. Так, создание определенного гидрофобно-гидрофильного баланса является одним из условий образования из таких молекул красителя надмолекулярных агрегатов, при достижении определенной концентрации которых раствор переходит в упорядоченное жидкокристаллическое состояние.

Особенно сильное влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс наблюдается при использовании в качестве одного из катионов органического иона. За счет этого удается получать стабильные лиотропные жидкокристаллические фазы и для растворов красителей, которые в виде симметричных солей или кислот не способны к образованию ЛЖК фазы.

Помимо воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс природа катиона оказывает сильное влияние на растворимость дихроичных анионных красителей в различных растворителях, что в свою очередь безусловно влияет и на размер агрегатов, и на процесс образования ЛЖК фазы.

Таким образом, варьирование двух факторов - гидрофильно-гидрофобного баланса и растворимости смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, позволяет регулировать как процесс образования, так и тип ЛЖК фазы. От этого в свою очередь зависит и степень молекулярной упорядоченности и, следовательно поляризационные характеристики ИП, образующегося после нанесения ЛЖК композиции на поверхность подложки с последующим удалением растворителя.

Перечисленные особенности позволяют:

- во-первых, значительно расширить круг красителей, которые могут быть использованы для изготовления оптических поляризаторов на основе поляризующих покрытий;
- во-вторых, улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение оптических поляризаторов на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

2403/014477

NY

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS
(ROSPATENT)
FEDERAL INSTITUTE FOR INDUSTRIAL PROPERTY

Reg. No. 20/14-496(3)

September 21, 1999

THIS IS TO CERTIFY

By Federal Institute for Industrial Property of Russian Agency for Patents and Trademarks that the materials appended hereto are the exact reproduction of the original specification, claims and drawings (if any) of Application No. 98103709 for patent on invention as filed on the 24th day of February, 1998.

Title of the invention: An optical polarizer

Applicant(s): MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

Actual author(s): HAN Ir Gwon

VOROZHTSOV Gheorghiyl Nikolayevich

SHISHKINA Yelena Yur'yevna

MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

KARPOV Igor Nikolayevich

Authorized signer of the copy of
application for patent on invention

/signature/

G.F. Vostrikov

Head of Division

A POLARIZER

The invention relates to optics, particularly, to optical light polarizers, that can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. The claimed polarizers can be further used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

Light polarizers that convert the natural light into the polarized one are one of the necessary elements of the up-to-date liquid-crystal (LC) devices for displaying information, control systems and light-operated locking.

The presently used polarizers are represented by a polymer film, oriented by uniaxial extension, dyed in mass by organic dyes or iodine compounds. As a polymer, polyvinyl alcohol (PVA) [1] is mainly used.

PVA-based polarizers, dyed with iodine, have high polarizing characteristics and are extensively used in manufacture of liquid-crystal indicators for screen, watches, calculators, personal computers, etc.

However, an high cost and a low thermal resistance of the PVA-based polarizers do not allow to use them in manufacture of consumer goods, in particular in manufacture of multi-layer glass and films for automotive industry, construction and architecture.

The analog of the claimed polarizer is an optical polarizer representing a substrate, whereon applied is a molecularly-oriented layer of a dichroic material capable of forming a nematic phase [2].

To produce a light-polarizing film, a dichroic material is applied in the form of a true solution on a substrate impermeable surface, which surface has been preliminarily provided with anisotropy by a mechanical rubbing using various materials (leather, paper, fabric, etc.). In the course of the subsequent partial evaporation of a solvent, a dichroic material solution undergoes the nematic liquid-crystal state stage, in which state, under action of the surface anisotropy, orientation of molecules of a dichroic material takes place. After evaporation of the residual solvent under the controlled conditions, that prevent disruption of the orientation, a molecularly-oriented polarizing film is formed upon the substrate surface and consists of arranged in parallel and oriented in single direction molecules of a dichroic subtonic, as which the dichroic dyes [2] were used.

A polarizer of the similar type [3] is a polarizing plate manufactured by applying a solution of some azo-dyes upon a preliminarily rubbed surface of a substrate, with subsequent drying.

Optical polarizers [2] or [3] have a higher thermal resistance as compared with a polarizer based on PVA, because a dye's molecularly-oriented film exhibits a higher thermal stability and can be formed on such highly-resistant materials, as glass.

The following should be mentioned in the first place as disadvantages of polarizers [2] and [3]: an insufficient polarizing capability and a low contrast, as well as the necessity of the preliminary orientation of a substrate by repeated rubbing that is rather difficult to realize in production quantities.

In terms of the technical essence, the most pertinent prior art is an optical polarizer consisting of a substrate whereon applied is a thin film of a molecularly-arranged layer of dyes, being sulfonic acids or their non-organic salts of azo- and polycyclic compounds, or their mixture of general formula (I):

{Chromogen} (SO₃M)_n, where

Chromogen is a dye's chromophoric system;

-M - H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺;

that are capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, which allows to produce, on their basis, stable lyotropic liquid crystals (LLC) and compositions based thereon [4].

For manufacture of the known polarizer [4]: LLC of a dye is applied on the substrate surface, with simultaneous mechanical orienting with subsequent evaporation of a solvent. Thereby on the substrate surface formed is a thin film of a molecularly-arranged layer of a dye - a polarizing coating (PC) capable of polarizing the light.

In addition to a high thermal and light resistance, polarizer [4] has a higher polarizing efficiency as compared with polarizers [2] and [3], because the orientation method based on the mechanical arranging of LLC is a more efficient method for producing a molecular arrangement of a dye being in the nematic liquid-crystal state, as compared with influence of the surface anisotropy.

The most considerable disadvantage of polarizer [4] is, nevertheless, its low polarizing efficiency (dichroic ratio), which is insufficient for using polarizers for manufacture of liquid-crystal devices having a high resolution. One of the reasons of said

disadvantage is heterogeneity of the surface properties caused by a varying thickness of a PC, as well as the presence of the orientation-disrupting zones and microdefects emerging as the result of microcrystallization processes in the course of removal of solvents after application of a LLC based on dyes (I) upon the substrate surface.

The goal of the invention is to improve the polarizing characteristics, in particular the dichroic ratio of polarizers as compared with the known ones based on the dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, as well as to broaden the assortment of the dyes suitable for use in manufacture of efficient optical polarizers.

The set goal is to be attained by using in manufacture of a polarizer, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of mixed salts of dichroic anionic dyes, comprising different cations of general formula (II):



where:

Chromogene is a dye chromophoric system;

$Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

$p = 1 - 10$;

$f = 0-9$; $g = 0-9$;

$n = 0-9$, $m = 0-9$;

$n+f = 1-10$; $m+g = 1-10$;

$X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(O^+M^+)$;

$M \neq M_1, M, M_1 = H$; ⁱⁿ non-organic cation of the following type: $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$, etc.; organic cation of the following type: $RHN_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$, where $R, R', R'', R^* =$ alkyl or substituted alkyl of the following type: $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2$, substituted phenyl or heteroaryl, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$, or NH , $k = 0-10$;

heteroaromatic cation of the following type: N-alkylpyridinium, N-alkylquinolinium, N-alkylimidazolinium, N-alkylthiazolinium etc.; or their mixes.

As a dye, the claimed optical polarizer can comprise dyes selected from the following classes: aso-dyes, anthraquinonic, polycyclic (vat), indigoid dyes, etc., in turn belonging to those of the direct, active, acid, metal-complex classes, etc.

At least one dichroic anionic dye can be selected among the following series:

* dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, e.g. sulfonic acids of derivatives of indanthrone, sulfonic acids of derivatives of symmetric diphenyldiimides and dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and antanthrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, direct yellow lightfast O [4], etc;

- direct dyes, e.g. benzopurpurene 4B (C.I. 448), C.I. direct orange 26, C.I. direct red 48 or 51, C.I. direct violet 88, C.I. direct blue 19, etc.;
- active dyes (triazinic, vinylsulfonic or Protions T), for example, C.I. active red 1, C.I. active yellow 1, C.I. active blue 4, etc.;
- acid dyes, for example various derivatives of bromaminic acid, acid bright-red anthraquinonic N8S, bright-blue anthraquinonic (C.I. 61585), acid green anthraquinonic N2S, acid green anthraquinonic N4Zh, C.I. acid red 138, C.I. acid yellow 135, C.I., acid red 87, C.I., acid black 1, etc.
- of the series of sulfonic acids of polycyclic dyes, e.g. asymmetric phenylimides and benzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and antanthrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, disulfo-acids of derivatives of indigo, thioindigo or chinacrydone and other sulfonic acids based on the vat dyes and pigments;
- luminescent dyes.

Thus, the claimed polarizer is a substrate, whereon applied is at least one polarizing coating (PC) formed of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, which are able to provide polarization not only in the visible spectrum range, but also in the UV range, and also in the near-IR range. In case of application of dichroic dyes, wherein the absorption takes place only in the UV-range, PCs can be used as the phase-deterring layers.

A PC is an anisotropically absorbing birefringent layer wherein planes of chromophoric systems of the dichroic dye molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are uniformly oriented with respect to the direction determined either by the surface anisotropy, or the mechanical orientation direction, or under action of electrostatic, magnetic or electromagnetic fields.

The essential distinguishing feature of the invention is that an optical polarizer comprises, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations.

In contrast with the dyes used for manufacture of the known polarizer [4], the use of mixed salts allows to adjust the hydrophobic-hydrophilic balance in a molecule of a dichroic anionic dye, which is of a great importance for formation of a lyotropic liquid-crystal (LLC) phase. Thus, formation of a predetermined hydrophobic-hydrophilic balance is one of the conditions for forming, of such dye molecules, the over-molecular aggregates; when such aggregates reach a certain concentration, a solution transits into the arranged liquid-crystal state.

The hydrophobic-hydrophilic balance is reported to be especially positively influenced when an organic ion is used as one of cations. Owing to this circumstance it is possible to produce stable lyotropic liquid-crystal phases also for the dye solutions which being in the form of symmetric salts or acids are not capable of forming the LLC-phase.

The nature of cation, besides influencing the hydrophilic-hydrophobic balance, also significantly influences the solubility of dichroic anionic dyes in different dyes, which in turn unconditionally influences both the size of aggregates and the process of formation of the LLC phase.

Thus, varying of these two factors - the hydrophilic-hydrophobic balance and solubility of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations - allows to adjust both the formation process and the type of LLC-phase. This, in its turn, is the circumstance whereon depends the molecular arrangement degree and, hence, the polarizing characteristics of the PC formed after the LLC-composition is applied on the substrate surface, with subsequent removal of a solvent.

The above-discussed features permit:

- * first, to broaden the range of the dyes that can be used for manufacture of optical polarizers based of the polarizing coatings;
- * second, to improve the polarizing characteristics, in particular, to increase the dichroic ratio of optical polarizers as compared with the known ones on the basis of the dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase.

To provide the required physical-mechanical, adhesion, aligning, film-forming and other properties: at least one polarizing coating of an optical polarizer can further comprise

a modifier, in capacity of which modifier the following can be used: hydrophilic and/or hydrophobic polymers of various types, inclusive of liquid-crystal polymers, silicon-organic polymers; plasticizers and varnishes, including silicon-organic substances and also non-ionogenic surfactants. Introduction of a modifier that can be done both at the stage of formation of the LLC-phase, and also using a treatment of an already produced polarizing coating, allows to diminish the light dispersion that can occur due to the presence of micro-defects in a polarizing coating.

The operation principle of an optical polarizer is based on that the non-polarized light, while passing through the PC is partially absorbed by the dye chromophoric system. Thereby, only that portion of the light waves passes through the PC, in which portion the oscillation direction of the electric component of electromagnetic field is perpendicular to the dipole moment of the optical transition (Fig. 1).

The use, as a polarizing coating, of an anisotropically absorbing birefringent layer formed of mixed salts of dichroic anionic dyes, comprising different cations, allows to produce a polarizer:

- wherein at least one polarizing coating consists of a number of fragments of an unspecified shape, that may differ in colour and the polarization vector direction.
- which is a multi-layer one and comprises at least two applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several fragments of an unspecified shape, which may differ in colour and the polarization vector direction, the colour and polarization vector direction of different layers may not coincide;
- which, between the polarizing coatings, further comprises layers of the transparent colourless or dyed materials;
- which, between the substrate and polarizing coating, further comprises the orienting layer, that may be formed both of non-organic materials, and on the basis of different polymers;
- which, between the substrate and at least one polarizing coating further comprises a diffuse-reflection layer that may serve, at the same time, as the conductive layer.
- which, as the substrate, comprises a birefringent plate or film, and the polarizing coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.

The use of mixed salts of dichroic anionic dyes, comprising different cations, for forming the polarizing coating in manufacture of the claimed optical polarizer allows, as for the known polarizer [4], to use a standard equipment for applying different coatings, e.g. installations used in paint- and varnish-producing industry, as well as printing equipment of various types, including the flexography units.

Using mixed salts of dichroic anionic dyes, comprising different cations, optical polarizers being a substrate whereon applied is a PC consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction can be manufacture. Id est, the polarization direction can vary arbitrarily on the substrate surface, which allows to produce in this way the polarizing patterns having different direction of each fragment.

For preparing such polarizers the following technique can be used: by printing (flexography, letterpress printing or gravure printing) on a PC having the identical polarization vector direction, applied is a pattern in the form of a layer of a water-insoluble varnish of the required shape. After the varnish has been solidified, the unprotected layer of the PC is washed by a suitable solvent (water, or a mix of water and an organic solvent). Then a PC is applied on the substrate once again, which PC can differ in the colour and the polarization vector direction from the fixed PC varnish layer. After that a varnish layer of the required shape is applied once again, which layer leaves the previous pattern unprotected. After solidification with subsequent washing by a solvent, a polarizing pattern is produced, where the areas differ both in the colour and the polarization vector direction.

Using different methods of the multi-roll printing technique, multi-colour polarizing patterns according to the «roll-to-roll» method can be provided.

Use of different glues instead of a varnish allows to manufacture, on any surface, a polarizer in the form of self-gluing polarizing films, and also it can be manufactured by applying a glue layer on a PC in the form of a pattern, with subsequent transfer; this technique can be used both in manufacture of LC indicators with the external disposition of polarizers, and for different kinds of protection of trade marks, or for the purpose to provide diverse colour effects, e.g. in advertising. In manufacture of an optical polarizer according to the glue technique, a technique of the reverse transfer is also possible: application of a glue layer of the necessary shape upon the required surface, positioning of a film, having a PC applied thereon, upon a glue, and tearing-off. A PC layer

corresponding only to the glue layer shape will be removed from the film surface on the required surface.

Use of mixed ^{salts} salts of dichroic anionic dyes comprising different cations also allows to realize the layer-by-layer technique of application of a PC. Thereby it is possible to produce optical polarizers consisting of several applied one upon the another PCs, each consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction.

A subsequent PC of the same dye or another dye can be applied immediately on the preceding PC, or on the intermediate layer of a transparent material, which material can be either colourless, or dyed one. Thereby the polarization vector direction of next PC can change arbitrarily with respect to direction of polarization axes of the preceding PC.

Thus, a polarizer, which between PCs can further comprise layers of colourless or dyed materials, can be provided.

When the polarized light plane is rotated in a polarizer, brightening of some areas and dying of other areas (in case of monochromatic optical polarizers, wherein different areas of one colour have different directions of the polarization vector) can occur. In case of the use of different dyes, when the polarized light plane is rotated, there will occur either vanishing of a pattern dyed in different colours (in the case when areas of different colours have the identical polarization vector direction), or the sequential vanishing of areas of different colours, differing in terms of the polarization vector direction. In case of the multi-layer PCs, particularly when intermediate transparent dyed materials are used, the number of possible versions will increase.

The above-cited examples of polarizers is of an interest as regards creation of special colour effects (advertising, show-business), and for protection of trade marks and securities, etc.

For formation of PCs using concentrated solutions of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, the techniques used for producing polymer films also can be used, for example: sheet-die extrusion, casting, etc.

In formation of a PC, the magnetic, electromagnetic and electrostatic fields can be used as an additional orienting action, which fields can be used in the cases when the time of application is not limited, and for formation of a dichroic light polarizer used are diluted solutions of organic salts of dichroic anionic dyes according to technique [2].

Selection of the application method is also determined by the substrate type, which can be a hard flat, spherical or cylindrical, transparent or reflecting surface of an organic or ⁱⁿnon-organic glass, silicate glass having a deposited thereon semiconductor layer, silicon plates with a deposited aluminium layer.

Prior to application of a PC, an orienting layer can be formed according to the technique used for applying the orienting layers in manufacture of liquid-crystal cells [6].

Thus, an optical polarizer that, between the substrate and polarizing coating, additionally comprises an orienting layer formed of both non-organic materials, and on the basis of various polymers, can be produced.

The substrate surface in forming a PC can be additionally modified using different sublayers, including the optically active sublayers, for example the diffuse-reflection, birefringent or phase-deterring coatings. Thus produced is an optical polarizer characterised in that between the substrate and the polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer, which can also serve as a conductive layer.

When as the substrate, used is a quarter-wave plate or film, e.g. made of polyvinyl alcohol or polyethylene terephthalate, when a PC is applied at angle of 45° with respect the main optical axis of the substrate, a circular polarizer can be produced (Fig.2, a and b is the direction of the extraordinary and ordinary rays, respectively, n is the PC polarization vector direction).

In forming PCs using mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, optical polarizers in the form of flexible polarizing plates, including the self-gluing ones can be produced on polymer films (polyethylene terephthalate, polycarbonate, triacetylcellulose, other transparent materials).

For manufacture of the claimed optical polarizer on the basis of the water-insoluble dichroic anionic dyes also diverse glues, including polyvinyl butyral, can be used for the purpose to obtain various kinds of laminated structures, e.g. triplex glass and multi-layer films, which is of an interest for automotive industry and architecture.

For manufacture of the claimed optical polarizer the following can be used: aqueous, aqueous-organic and organic solutions of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations that can be prepared either by gradual increase ^{concentration} of diluted solutions (e.g. using evaporation or membrane filtration), or by solving the dry asymmetrical salts of dichroic anionic dyes in a suitable solvent (water, a mixture of water

and alcohols, bipolar aprotic solvents of DMF or DMSO type, cellosolves, ethyl acetate and other water-miscible solvents) to achieve a required concentration.

Depending on a method employed to form a PC, used are dye solvents having concentration 1 - 30%.

When method [2] is used, it is preferable that on the substrate surface, preliminarily rubbed in a desired direction, more diluted solutions will be applied, while when a PC is formed without preliminarily rubbing of the substrate using the mechanical orienting according to technique [4], used are more concentrated dye solutions, including those that form the stable lyotropic liquid-crystal phase.

Similarly to the case [4], the mechanical arrangement of stable LLC-compositions based on mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations can be carried out under action of the forces causing a tension strain on meniscus which is formed in time of the wedging-out tear-off of one surface from the other one, between which disposed is a LLC-layer, or in time of application of a shearing force, which can be done simultaneously with application of a LLC on the substrate surface.

Orienting of a LLC on the substrate surface under action of a shearing force can be implemented when a LLC is applied using a die or doctor blade, the latter can be of the knife- or cylindrical-type.

Solutions of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations further can comprise, besides water-miscible organic solvents, the non-ionogenic surfactants, binding and film-forming reagents, and such the following can be used: polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid and its esters, polyacrylamide, polyethylene oxide and polyethylene glycols, polypropylene glycol and their co-polymers, ethyl and oxypropyl esters of cellulose, sodium salt of carboxymethyl cellulose, etc.

Further, to improve stability of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, they can comprise hydrotropic additives of the amide series, for example: dimethylformamide, alkyl amides of phosphoric acids, urea and its N-substituted derivatives, N-alkylpyrrolidone, dicyanamide, as well as their mixtures, and mixtures of amides and glycols.

To prepare solutions of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, a number of techniques can be utilized.

One of them consists in the sequential step-wise neutralization of diluted solutions of suitable acid forms of the dichroic anionic dyes using different bases, and as such the following can be used: metal hydroxides, aliphatic and heterocyclic amines or hydroxides of tetra-substituted cations of ammonium. Acids of the dyes to be used are preliminarily purified to remove mineral salts; for example, they are washed by hydrochloric acid, with subsequent drying at 100°C.

Another technique consists in heating of solutions of ammonia salts of dichroic anionic dyes having a predetermined amount of the appropriated base at the temperature over 60°C, at which temperature the released ammonia volatilizes, and a desired mixed salt, wherein one of cations will be that of ammonium, is formed. Ordinary reactions of cation exchange using ion-exchanging resins or the membrane technique can also be used.

The third, more general method, suitable to prepare asymmetric salts of dichroic dyes comprising organic cations, consists in exchange of different ions using the membrane techniques that also allow to purify the dichroic dye solutions.

As seen in the following Table, the use of asymmetric salts of dichroic anionic dyes allows not only to broaden the dye assortment used as the basis for manufacture of the optical polarizers based on polarizing coatings, but also significantly improve the polarizing characteristics, in particular to increase the dichroic ratio as compared with the known polarizers.

TABLE

Characteristics of the dichroic light polarizers

No.	Dye	Formula	Dichroic ratio D_I/D_{II}
1	Direct yellow lightfast O	$f=g=0$; $X=X'=SO_2$ $M=(OHCH_2CH_2)_3NH$; $n=3$; $M_1=NH_4$; $m=3$; (I)*, $M=NH_4$; $n=6$;	15.0 10.0
2	Mixture of disulfoacids of dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid	f and $g = 0$, $X=X'=SO_2$; $n=1$, $M=(OHCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2NH_2$; $M_1=NH_4$; $m=1$ (I)*, $M=NH_4$; $n=6$	16.0 10.0
3	3-chlorindanthrone 4,4'-disulfoacid	f and $g = 0$, $n=1$; $X=X'=SO_2$, $n=2$; $M=Cs$; $m=1$; $M_1=NH_4$, (I)*, $M=NH_4$, $n=6$	35.0 23.0
4	C.I. direct yellow 73	f and $g = 0$; $X=SO_2$, $n=2$; $M = N$ -methylpyridinium; $m=2$; $X'=CO$, $M_1=NH_4$ (I)*, $M=NH_4$, $n=4$	14.0 8.0
5	Trisulfo-acid of thioindigo (crimson)	f and $g = 0$, $X=X'=SO_2$; $M=$ octylammonium; $n=1$; $M_1=Na$; $m=2$; (I)*, $M=NH_4$, $n=3$	16.0 0
6	Mixtures of disulfoacids of dibenzimidazoles of perilene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid	f and $g = 0$, $n=1$; $X=X'=SO_2$; $M=N$ -methylthiazolinium; $m=1$; $M_1=NH_4$, (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	17.0 10.0
7	Acid bright-blue anthraquinonic	f and $g=0$; $n=1$; $X=X'=SO_2$; $M=(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_2NH_2$; $m=1$; $M_1=NH_4$; (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	18.5 3.0
8	C.I. 43320 acid bright-blue	$n=m=0$; $X=X'=SO_2$; $Z=NH$, $p=1$; $M=(OHCH_2CH_2)_3NH$; $f=1$; $M_1=NH_4$; $g=1$ (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	19.0 2.0
9	Active bright-violet IT	$f=0$; $n=2$; $X=SO_2$; $M=NH_4$; $m=0$; $Z=SO_2$, $p=2$; $X=OSO_2$; $M_1=K$; $g=1$	15.0

10	Active bright light blue 2KT	(I)*, M=NH ₄ , n=3	2.0
		f=0; n=1; X=SO ₂ ; M=(OHCH ₂ CH ₂) ₃ NH;	16.0
		m=0; g=1; Z=SO ₂ ; p=2; X=OSO ₂ ; M ₁ =NH ₄ ; (I)*, M=NH ₄ , n=3	5.0
11	Active yellow 13-181	n=0; f=1; Z=SO ₂ NH, p=2; X=X'=OSO ₂ ; M=(OHCH ₂ CH ₂) ₃ NH; m=0; g=1; M ₁ =NH ₄ ; (I)*, M=NH ₄ , n=2	14.0 3.5
12	C.I. 14865 acid black 3 M	f and g=0, X=X'=SO ₂ ; M ₁ =N-methylthiazolinium; n=1; (I)*, M=NH ₄ m=1;	15.0
		(I)*, M=NH ₄ , n=2	3.0

- Prototype

CLAIMS

1. An optical polarizer, comprising a substrate and, applied thereon, one or more polarizing coatings, characterized in that at least one polarizing coating is an anisotropically birefringent layer, formed of mixed salts of dichroic anionic dyes having different cations of the following general formula:



where:

Chromogene is a dye chromophoric system;

Z = SO₂NH, SO₂, CONH, CO, O, S, NH, CH₂;

p = 1 - 10;

f = 0-9; g = 0-9;

n = 0-9, m = 0-9;

n+f = 1-10; m+g = 1-10;

X, X' = CO, SO₂, OSO₂, PO(O⁻M⁺);

M ≠ **M₁**, **M**, **M₁** = H; non-organic cation of the following type: NH₄, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co, etc.; organic cation of the following type: RHN₃, RR'NH₂, RR'R''NH, RR'R''R*N; RR'R''R*P, where R, R', R'', R* = alkyl or substituted alkyl of the following type: CH₃, ClC₂H₄, HOC₂H₄, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅CH₂, substituted phenyl or heteroaryl, YH-(CH₂-CH₂Y)_k-CH₂CH₂-, Y = O, or NH, k = 0-10;

heteroaromatic cation of the following type: N-alkylpyridinium, N-alkylchinolinium, N-alkylimidazolium, N-alkylthiazolinium etc.; or their mixes.

2. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from a series of dyes capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.
3. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from a series of dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase.
4. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of direct dyes.

5. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of active dyes.
6. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the class of acid dyes.
7. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is selected from the series of sulfonic acids of polycyclic dyes.
8. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one dichroic anionic dye is a luminescent one.
9. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating further comprises a modifier, and as such the following can be used: hydrophilic and/or hydrophobic polymers of various types, including liquid-crystal polymers, silicon-organic polymers, plasticizers and varnishes, as well as non-ionogenic surfactants.
10. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that at least one polarizing coating consists of several fragments of an unspecified shape, which fragments can differ in the colour and the polarization vector direction.
11. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in being a multi-layer one and consisting of at least two applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several fragments of an unspecified shape, that can differ in the colour and the polarization vector direction, the colour and the polarization vector direction of different layers may not coincide.
12. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the polarizing coatings it further comprises layers of transparent colourless or dyed materials.
13. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and the polarizing coating it further comprises an orienting layer that can be formed both of non-organic materials, and on the basis of different polymers.
14. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and at least one polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer that can serve also as a conductive layer.

15. The optical polarizer as claimed in claim 1, characterized in that as the substrate it comprises a birefringent plate or film, and the polarizing coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.

References taken into account in drafting the application:

1. US patent 5,007,942, cl. G 02 B 5/30, publ. 1991
2. US patent 2,544,659, cl. 350-148, publ. March 11, 1951
3. JP patent 1-183602 (A), cl. G 02 B 5/30, G 02 B 1/08, publ. July 21, 1989
4. Application PCT WO 94/28073, cl. C 09 B 31/147, publ. December 08, 1994 -
Prototype
5. Application RF 95117403, cl. G 02 B 5/30; B.I. 26 (1997), p. 239
6. J. Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

ABSTRACT

An Optical Polarizer

The invention relates to optics, particularly, to optical light polarizers, that can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. The claimed polarizers can be further used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

The goal of the invention is to improve the polarizing characteristics, in particular the dichroic ratio of polarizers as compared with the known ones based on the dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, as well as to broaden the assortment of the dyes suitable for use in manufacture of efficient optical polarizers.

The set goal is to be attained by using in manufacture of a polarizer, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of mixed salts of dichroic anionic dyes, comprising different cations.

As a dichroic dye, the claimed optical polarizer can comprise dyes selected from the following classes: azo-dyes, anthraquinonic, polycyclic (vat), indigoid dyes, etc., in turn belonging to those of the direct, active, acid, metal-complex classes, etc.

Thus, the claimed polarizer is a substrate, whereon applied is at least one polarizing coating (PC) formed of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations, which are able to provide polarization not only in the visible spectrum range, but also in the UV range, and also in the near-IR range.

A PC is an anisotropically absorbing birefringent layer wherein planes of chromophoric systems of the dichroic dye molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are uniformly oriented with respect to the direction determined either by the surface anisotropy, or the mechanical orientation direction, or under action of electrostatic, magnetic or electromagnetic fields.

The essential distinguishing feature of the invention is that the optical polarizer comprises, as at least one polarizing coating, an anisotropically absorbing birefringent layer formed of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations.

The use of mixed salts allows to adjust the hydrophobic-hydrophilic balance in a molecule of a dichroic anionic dye, which is of a great importance for formation of a lyotropic liquid-crystal (LLC) phase. Thus, formation of a predetermined hydrophobic-

hydrophilic balance is one of the conditions for forming, of such dye molecules, the over-molecular aggregates; when such aggregates reach a certain concentration, a solution transits into the arranged liquid-crystal state.

The most strong influence on the hydrophilic-hydrophobic balance is observed when an organic cation is used as one of cations. Owing to this circumstance it is possible to produce stable lyotropic liquid-crystal phases also for the dye solutions which being in the form of symmetric salts or acids are not capable of forming the LLC-phase.

The nature of cation, besides influencing the hydrophilic-hydrophobic balance, also significantly influences the solubility of dichroic anionic dyes in different dyes, which in turn unconditionally influences both the size of aggregates and the process of formation of the LLC phase.

Thus, varying of these two factors - hydrophobic-hydrophilic balance and solubility of mixed salts of dichroic anionic dyes comprising different cations - allows to adjust both the formation process and the type of the LLC-phase. This, in its turn, is the circumstance whereon depends the molecular arrangement degree and, hence, the polarizing characteristics of the PC formed after the LLC-composition is applied on the substrate surface, with subsequent removal of a solvent.

The above-discussed features permit:

- * first, to broaden the range of the dyes that can be used for manufacture of optical polarizers based of the polarizing coatings;
- * second, to improve the polarizing characteristics, in particular, to increase the dichroic ratio of optical polarizers based on the dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase.